

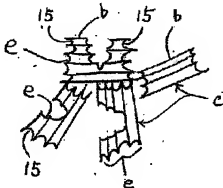
**SOLID STATE ACTIVATED CARBON AND ITS PRODUCING METHOD AND
ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR USING IT AND ITS PRODUCING
METHOD****Publication number:** JP2003104710**Publication date:** 2003-04-09**Inventor:** SEKI YUJI**Applicant:** KYOCERA CORP**Classification:****- International:** C01B31/12; H01G9/058; C01B31/00; H01G9/058;
(IPC1-7): C01B31/12; H01G9/058**- European:****Application number:** JP20010298547 20010927**Priority number(s):** JP20010298547 20010927

Report a data error here

Abstract of JP2003104710

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide solid state activated carbon which composes a polarizable electrode having a large electrostatic capacity and excellent electric charge and discharge cycle characteristics and an electric double-layer capacitor using it.

SOLUTION: The solid state activated carbon which composes the polarizable electrode has the properties as follows. The specific surface area is $500 \text{ m}^2/\text{g}$ or more and $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ or less. The pore volume of pore 15 having diameter of 1 nm or less measured by an argon adsorption isothermal curve is 0.35-0.70 cc/g. The intensity ratio (ID/G) of $1,350 \text{ cm}^{-1}$ band (ID) to $1,580 \text{ cm}^{-1}$ band (IG) at Raman spectroscopy is 0.5 or more.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-104710

(P2003-104710A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 1 B 31/12
H 0 1 G 9/058

識別記号

F I
C 0 1 B 31/12
H 0 1 G 9/00

テーマコード* (参考)

4 G 0 4 6

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-298547 (P2001-298547)

(22) 出願日 平成13年9月27日 (2001.9.27)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町 6 番地

(72) 発明者 横 洋二

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株

式会社総合研究所内

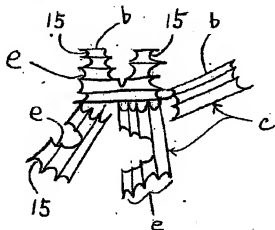
F ターム (参考) 4G046 HA01 HB05 HC03 HC09

(54) 【発明の名称】 固形状活性炭及びその製造方法並びにそれを用いた電気二重層コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 静電容量が大きくかつ充放電サイクル特性に優れた分極性電極を構成する固形状活性炭およびそれを用いた電気二重層コンデンサを提供する。

【解決手段】 分極性電極を構成する固形状活性炭を、比表面積が 500 m^2 以上 2500 m^2 以下で、アルゴン吸着等温線から得られる直径 1 nm 以下の細孔 15 の細孔容積が $0.35 \sim 0.70\text{ cc/g}$ を占め、かつラマン分光法における 1360 cm^{-1} バンド (I_o) の 1580 cm^{-1} バンド (I_g) に対する強度比 (I_o/I_g) が 0.5 以上とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、アルゴン吸着等温線から得られる直径 1 nm 以下の細孔の細孔容積が $0.35\sim0.70\text{ cc}/\text{g}$ を占め、かつラマン分光法における 1360 cm^{-1} バンド(I_a)の 1580 cm^{-1} バンド(I_g)に対する強度比(I_a/I_g)が 0.5 以上であることを特徴とする固形状活性炭。

【請求項2】(a)炭素質原料に有機バインダを添加、混合し、成形する工程と、(b)(a)工程で得られた成形体を還元性雰囲気にて $700^\circ\text{C}\sim1100^\circ\text{C}$ で炭化処理する工程と、(c)炭化処理後の成形体にアルカリ金属溶液を浸し、乾燥した後、還元性雰囲気にて、 $700^\circ\text{C}\sim1000^\circ\text{C}$ 、 $1\sim10$ 時間でアルカリ賦活処理する工程と、(d)アルカリ処理後の成形体を $700^\circ\text{C}\sim1000^\circ\text{C}$ で水蒸気賦活処理して固形状活性炭電極を形成する工程と、を具備することを特徴とする固形状活性炭の製造方法。

【請求項3】請求項1に記載の固形状活性炭を、分極性電極として用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項4】(e)前記工程で得られた少なくとも2枚の固形状活性炭電極間に多孔質セパレータを介させて積層するとともに、該積層体の上下面に集電層を形成する工程と、(f)前記固形状活性炭電極内に電解液を浸漬する工程と、を具備することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固形状活性炭及びその製造方法並びにそれを用いた電気二重層コンデンサおよびその製造方法に関し、特に、静電容量が大きくかつ充放電サイクル特性に優れた分極性電極を構成する固形状活性炭及びその製造方法並びにそれを用いた電気二重層コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクス分野におけるメモリーバックアップ電源や自動車の駆動モータの補助電源として、高い静電容量を有するという点から電気二重層コンデンサが用いられている。そして、この電気二重層コンデンサを構成する分極性電極として多孔性材料である活性炭が用いられ、高容量、低抵抗化のために種々の検討が行われている。

【0003】そのような固形状活性炭としては、例えば、活性炭やカーボンブラック等の炭素質と、含フッ素重合体等の有機樹脂を混練してロール成形法等の公知の成形手段でシート状に成形したもの等が用いられていた。

ンデンサ用の分極性電極材料としては、とりわけ高い静電容量と低い内部抵抗という性能を満足し、かつ昨今の電子部品の小型化の要求を満足するために、所定容量に対する体積の極小化及び電解液の含浸性を考慮した多孔体構造で、亀裂や破損等を起こし難く、一般の用途としても、より耐久性及び機械的特性に優れたものであること等が要求されるようになってきている。

【0005】特に、電気二重層コンデンサの静電容量は、電気二重層が形成される分極性電極の表面積や単位体積当たりの静電容量、分極性電極の抵抗等に支配されるが、電気二重層を形成する電解液中のイオンの大きさと密接な関係があり、これは細孔の直径や比表面積が静電容量を左右すると考えられている。

【0006】従って、分極性電極の単位体積当たりの静電容量を増すために、耐久性や機械的強度を損なわない範囲で比表面積を大きくした多孔質の固形状活性炭が必要とされていた。

【0007】このような分極性電極を構成する固形状活性炭の改良に関して、例えば、特開平8-119614号公報に開示されるようなものが知られている。この公報に開示された活性炭は、細孔直径 20 nm 以上のメソポアといわれる領域の比表面積を大きくし且つ性能に対して寄与度の低いミクロポア領域を徹底的に小さくして、効率的な表面積の利用することにより静電容量を高めようとするものである。

【0008】また、このような特定の活性炭は、例えば、炭素質原料を水蒸気賦活した後の細孔直径 20 nm 以上の比表面積と全比表面積との比が 0.30 以上であるものをさらにアルカリ賦活するか、あるいは炭素質原料を炭化した後、酸化処理し、さらにアルカリ賦活することにより得ることができる記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記このメソポアのサイズは電気二重層コンデンサに用いる電解液中のイオンのサイズよりも大きいために、活性炭の細孔に効率よく電解液をトラップすることが困難なことから活性炭の表面に電気二重層が形成し難くなり、このため低い静電容量しか得られず、また、活性炭の表面に形成された細孔径が大きいために、分極性電極の機械的強度が低くなるという問題があった。

【0010】また、このような活性炭では表面に形成されるエッジ面が少いことから細孔容積が小さく、電気二重層が形成し難くなるために単位体積当たりの静電容量が低くなるという問題があった。

【0011】さらに、上記活性炭は炭素質原料を水蒸気賦活した後、あるいは炭化・酸化処理した後のいずれの場合においても、活性炭は最終的にアルカリ賦活されるため、活性炭の細孔を含む表面にはアルカリ金属を有する官能基が結合しており、これが分極性電極の充放電の

量の低下を招き信頼性という問題があった。

【0012】従って、本発明は、静電容量が大きくかつ充放電サイクル特性に優れた分極性電極を構成する固形状活性炭及びその製造方法並びにそれを用いた電気二重層コンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の固形状活性炭は、比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、アルゴン吸着等温線から得られる直径 1 nm 以下の細孔の細孔容積が $0.35\sim0.70\text{ cc/g}$ を占め、かつラマン分光法における 1360 cm^{-1} バンド

(I_a)の 1580 cm^{-1} バンド(I_g)に対する強度比(I_a/I_g)が 0.5 以上であることを特徴とする。

【0014】このような構成によれば、固形状活性炭の比表面積を $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下としても直径が 2 nm 以上の比較的大きな細孔を低減し、逆に、直径 1 nm 以下の細孔の細孔容積が $0.35\sim0.70\text{ cc/g}$ になるように調整されていることから、この細孔に電気二重層コンデンサに使用する非水系電解液中のイオンが効率よくトラップされ、このため活性炭粒子の表面に電気二重層を形成しやすくなり、静電容量および機械的強度を高めることができる。また、活性炭粒子の表面に電気二重層が形成される容量は、活性炭粒子を構成する黒鉛の六角網平面である基底面と、その断面であるエッジ面では、エッジ面の方が基底面に比べ電気二重層が形成される容量が 10 倍以上高いことが知られているが、ラマン分光法における 1360 cm^{-1} バンド

(I_a)の 1580 cm^{-1} バンド(I_g)に対する強度比(I_a/I_g)が 0.5 以上とし、活性炭粒子の表面にエッジ面を多く形成することにより、電気二重層の単位体積当たりの静電容量をさらに向上させることができる。

【0015】本発明の固形状活性炭の製造方法は、(a)炭素質原料に有機バインダを添加、混合し、成形する工程と、(b)(a)工程で得られた成形体を還元性雰囲気にて $700^\circ\text{C}\sim1100^\circ\text{C}$ で炭化処理する工程と、(c)炭化処理後の成形体にアルカリ金属溶液を含浸し、乾燥した後、還元性雰囲気にて、 $700^\circ\text{C}\sim1000^\circ\text{C}$ 、 $1\sim10$ 時間でアルカリ賦活処理する工程と、(d)アルカリ処理後の成形体を $700^\circ\text{C}\sim1000^\circ\text{C}$ で水蒸気賦活処理して固形状活性炭電極を形成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0016】上記の工程を用いることにより、表面に多くの電気二重層を有する活性炭を形成できるとともに、特に、アルカリ賦活処理後に水蒸気賦活処理を行うことにより、容易に分極性電極の抵抗増加の原因となるアルカリ金属成分を除くことができる。

【0017】本発明の電気二重層コンデンサは、上記の固形状活性炭を、電気二重層コンデンサを構成する分極性電極として用いることにより、表面に多くの電気二重層を有する活性炭を形成できるとともに、特に、アルカリ賦活処理後に水蒸気賦活処理を行うことにより、容易に分極性電極の抵抗増加の原因となるアルカリ金属成分を除くことができる。

【0018】本発明の電気二重層コンデンサは、上記の固形状活性炭を、電気二重層コンデンサを構成する分極性電極として用いることにより、表面に多くの電気二重層を有する活性炭を形成できるとともに、特に、アルカリ賦活処理後に水蒸気賦活処理を行うことにより、容易に分極性電極の抵抗増加の原因となるアルカリ金属成分を除くことができる。

【0018】分極性電極の抵抗増加を抑制できる上記の固形状活性炭を用いることにより、静電容量が大きくかつ充放電サイクル特性に優れた電気二重層コンデンサを形成できる。

【0019】そして、本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、(e)前記工程で得られた少なくとも2枚の固形状活性炭電極間に多孔質セパレータを介在させて積層するとともに、該積層体の上下面に集電体を形成する工程と、(f)前記固形状活性炭電極内に電解液を含浸する工程と、を具備することを特徴とする。

【0020】このように上記固形状活性炭の製造方法により作製した固形状活性炭を、続いて分極性電極として電気二重層コンデンサに組み入れることにより、特に、充放電サイクル特性に優れた電気二重層コンデンサを容易に形成できる。

【0021】

【発明の実施の形態】(構造)本発明の電気二重層コンデンサの一例の概略断面図である図1に基づいて説明する。図1によれば、電気二重層コンデンサは、電解液10を含浸した2枚の分極性電極1間に絶縁性を有する多孔質のセパレータ3が配置され、また分極性電極1の上下面には集電体5が形成されている。さらに、分極性電極1およびセパレータ3の両端部は封止部材7により外部から封止されている。

【0022】分極性電極1は、図1に付した要部拡大図に示すように、高い比表面積を有する活性炭粒子9が凝集して形成された固形状活性炭11と、この固形状活性炭11を結合するために配合された炭素成分13により構成されている。

【0023】本発明によれば、固形状活性炭11の比表面積は、大きな静電容量を得ることができるとい理由から $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが重要であり、また、分極性電極1としての機械的強度を確保するとともに、固形状活性炭11からの脱粒を防止するという理由から $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが必要であり、固形状活性炭11の比表面積をこのような範囲にすることによって、自己放電および充放電サイクル特性劣化が抑制されかつ固形状活性炭11自身の電気抵抗を低くすることができる。

【0024】ここで、活性炭粒子9と異なる黒鉛の結晶構造について、図2をもとに説明する。図2において、黒鉛の結晶構造Gcは、六角網平面である基底面bを積層した層状格子構造であって、その層状をなす面がエッジ面eである。基底面bは、 π 電子による電子雲の遮蔽効果によってイオンの進入が妨げられるためエッジ面eに比べて電気二重層の容量が低く、このため静電容量が低いとされている。

【0025】次に、図3に活性炭粒子9の要部拡大模式図を示した。

炭粒子9は、図3に示すように、層状構造を有する結晶子cの集合体であり、この結晶子cの面内方向が基底面bであり、基底面bに垂直な面がエッジ面eである。このような活性炭粒子9では、エッジ面eは結晶子cの側面だけではなく、基底面b側からえぐられた状態で形成されている。また、エッジ面eは基底面bに比べて化学反応が進行しやすいことから細孔15が形成されやすくなっている。

【0027】活性炭粒子9の表面に形成されている細孔15の直径は、電気二重層コンデンサに用いる非水系電解液中のイオン、例えば、テトラエチルアンモニウムイオンやテトラフルオロボレートイオン等を効率よくトラップできるという理由から1nm以下とされており、特に、0.3～0.9nmであることが重要である。

【0028】さらに、本発明の固形状活性炭11は、Horvath-Kawazoe法（以下、HK法と記す）によるアルゴン吸着等温線から求める細孔分布測定において、1nm以下の直径を有する細孔15が占める容積の割合が0.35～0.70cc/gであり、かつその細孔径が1nmを示す細孔15の容積が全細孔容積の40～65%を占めることが重要である。

【0029】これはアルゴン吸着等温線から得られる直径1nm以下の細孔15の容積が0.35cc/gより少ない場合は、電気二重層コンデンサの非水系電解液中のイオン、例えばテトラエチルアンモニウムイオン、テトラフルオロボレートイオン等が効率よくトラップされるサイトの数が少なく、高い静電容量を発現することが困難であり、また、前記細孔15の容積が0.70cc/gを越えると、固形状活性炭11中の細孔15が多いために、機械的強度が極端に悪くなり、ハンドリングができなくなるためである。安定したハンドリングと高い静電容量のを有し、他分野への広い適用を考慮すると、0.40～0.85cc/gの範囲が特に好適に用いられる。

【0030】さらに、本発明によれば、エッジ面eと基底面bは、炭素材料のラマン分光法における1360cm⁻¹バンド(I_g)の1580cm⁻¹バンド(I_c)に対する強度比(I_g/I_c)が0.5以上であることが重要であり、エッジ面eを多く出現させることができる。特に、活性炭粒子9同士の結合を高め、静電容量とともに機械的強度を確保するという理由から、ラマン強度比(I_g/I_c)は0.55～1.2の範囲が望ましい。

尚、この結晶子cの結晶構造は、図3に示すような黒鉛の結晶構造と略同様の結晶構造となっている。

【0031】また、分極性電極1の機械的強度は、電気二重層コンデンサ製造時の取り扱いや使用時の振動、衝撃等に耐え得る機械的な信頼性の点で3点曲げによる強度が3MPa以上、特に6MPa以上であることが望ましい。

しては、硫酸や硝酸等の水溶液や、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N、N-ジメチルホルムアミド、エチレンカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン等の有機溶媒と4級アンモニウム塩、4級スルホニウム塩、4級ホスホニウム塩等の電解質を組み合わせた有機溶液が使用可能である。

【0033】さらに、セパレータ3は、バルブやポリエチレン、ポリプロピレン等の有機フィルムまたはガラス繊維不織布等およびセラミックス等により形成され、分極性電極1間を絶縁するために形成されるものであるが、分極性電極1内に含有される前記電解液10中のイオンを透過させることができる多孔質体により形成される。

【0034】また、集電体5は、導電性を有する導電性ブチルゴム、アルミ箔、アルミのプラズマ溶射等により形成され、分極性電極1との間で電極をやり取りすることができる。また、封止部材7は、合成ゴム等により構成され、集電体5および封止部材7によって分極性電極1に含まれる電解液が外部に漏れることを防止できる。

【0035】（製法）上記のような固形状活性炭を製作する方法の一例について説明する。

【0036】炭素原料としては、ヤシ殻、木材、樹脂等の炭素質原料およびそれに対して薬品脱活やガス脱活により作製される活性炭が使用可能であり、中でも、コストと細孔容積が大きい点でヤシ殻系活性炭が好適である。また、それ以外にもカーボンブラック、カーボンファイバー、石灰等が使用できる。

【0037】また、その形状は、球状、フレーク状、突起状、繊維状あるいは不定形があり、特に限定するものではなく、また、粒状、顆粒状、繊維状のいずれであってもよく、さらに、その粒径は5～50μmであることが望ましい。

【0038】上記の各活性炭原料に対して、所定量の有機バインダを施成後の炭素成分量が5～50質量%となる量で添加、混合する。有機バインダとしては、フェノール、テフロン（登録商標）、コールタール、ポリビニルブチラール（PVB）、ポリビニルアルコール（PVA）等のポリビニルアセタール、酢酸ビニル等の公知の有機バインダが挙げられ、とりわけ成形性および得られる固形状活性炭の強度の点から、ポリビニルブチラール（PVB）が最も望ましい。

【0039】得られた成形用原料をそれぞれプレス成形法、ドクターブレード法、押し出し成形法、カレンダーロール法、ロール成形法等の公知の成形手段により所定形状に成形してテープ状成形体を作製する。成形方法としては、生産性の高いテープ状の成形が容易であるとともに、成形体の密度が高くできるロール成形が好適である。また、この炭素材料は空気中、100℃以上の温度で乾燥される。

60~100℃、20~50MPaにて熱圧着一体化する。もしくは前記テープ状成形体間に密着液や接着剤等を塗布し接着することにより一体化した成形体を形成する。このようにしてテープ状成形体を密着させることにより後述の熱処理における層間剥離を防止することができる。

【0041】次に、この成形体を非酸化性雰囲気中、700~1100℃、1~5時間、特に800~900℃、1~5時間で炭化処理して有機バインダ成分を炭化させるとともに、活性炭粒子9間を焼結一体化させ焼結体を形成する。このようにして固形状活性炭11間に存在する炭素成分13の固形状活性炭11に対する割合を5~50質量%とすることができ、これにより固形状活性炭11間の焼結性および結合性を高めることができる。

【0042】また、焼成温度を上記範囲に限定したのは、700℃よりも低いと粒子間の焼結が不十分で構造体の強度が低下するためであり、逆に1100℃よりも高いと、焼結が進行しすぎてしまい、後述のアルカリ賦活処理を行っても所望の細孔15を形成することが困難であり、コンデンサの静電容量が低下するためである。

【0043】本発明によれば、活性炭粒子9を含む成形体を、上記の条件で炭化（焼結）処理することにより、エッジ面eの結合力を高めることができる。しかも、本発明の電気二重層コンデンサの固形状活性炭11により形成される分極性電極1は、成形体を炭化した後に賦活処理を行うものであることから、賦活後に有機バインダを添加する必要がなく、活性炭粒子9の高い比表面積を維持することができ、電気二重層コンデンサの静電容量も向上できる。

【0044】次に、上記焼結体を水酸化カリウム（KOH）、水酸化ナトリウム（NaOH）、水酸化バリウム（Ba(OH)₂）、水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）、等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属水溶液、または塩化亜鉛（ZnCl₂）水溶液中含浸し、50℃~100℃で乾燥した後、真空または非酸化性雰囲気中、700℃~1000℃、特に700℃~900℃で、1~10時間処理する。特に、賦活処理は3~5時間であることが望ましい。

【0045】また、アルカリ賦活温度を上記範囲に限定したのは、700℃より低い場合にはエッジ面eの生成が困難であり、ラン数比（ I_0/I_1 ）値が低くなり、逆に1000℃より高いと、活性炭粒子9の表面が削れすぎることから細孔15の容積が大きくなり、直径1nm以下の細孔15の容積が減少するためである。

【0046】本発明の上記アルカリ賦活方法は、アルカリ性溶液を含浸させて加熱する方法であることから、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属が活性炭粒子9内へ浸透した後、アルカリ金属および/またはアル

性炭粒子9の基底面bおよびエッジ面eの両面からカーボンのガス化に伴う細孔15が形成されるものである。このように、基底面b側がアルカリ賦活によりえぐられることにより、この基底面b側に新たなエッジ面eを形成できる。また、このように炭化処理後にアルカリ賦活を行うことによりエッジ面eの消失を抑制することができ結果的に基底面bに対するエッジ面eの存在比率を高めることができる。

【0047】次に、アルカリ賦活処理された焼結体を水蒸気あるいは二酸化炭素の雰囲気下、温度700℃~1000℃、1~10時間の処理を行う。特に、温度は700℃~900℃、賦活処理時間は3~5時間が望ましい。

【0048】また、水蒸気賦活温度を上記範囲に限定したのは、水蒸気処理温度が低い場合にはサイクル特性に影響のあるアルカリ成分の除去が困難となり、逆に、水蒸気処理温度が高いと、アルカリ賦活ほどではないが、この場合も細孔15の容積が大きくなり、直径1nm以下の細孔15の容積が減少するためである。

【0049】このようにアルカリ賦活後に、水蒸気あるいは二酸化炭素雰囲気による賦活処理を行うことにより、大気中での賦活に比べ活性炭粒子9の内部にわたり細孔15を形成することができ、特に、エッジ面eに径の小さい細孔15を形成することができる。

【0050】また、この水蒸気賦活によって、アルカリ賦活処理によりエッジ面eを含む活性炭粒子9の表面に付着したアルカリ金属を含む官能基（例えば-COONa等）を取り除くことができる。特に、アルカリ賦活処理条件を真空中で、温度700~1000℃、処理時間を1~10時間とし、続いて水蒸気賦活処理条件を温度700~1000℃、処理時間を1~10時間とすることにより、比表面積が500m²/g以上2500m²/g以下で、アルゴン吸着等温線から得られる直径1nm以下の細孔15の容積が0.35~0.70cc/gを占め、かつラマン分光法における1360cm⁻¹バンド（ I_0 ）の1580cm⁻¹バンド（ I_1 ）に対する強度比（ I_0/I_1 ）が0.5以上である固形状活性炭11を形成でき、このようにして、特定の比表面積、細孔径分布および結晶面分布を有する固形状活性炭11を得ることができる。

【0051】ここで、上記のアルカリ、水蒸気あるいは二酸化炭素による賦活の熱処理温度が700℃より低いかまたは1時間より短いと賦活が不十分であり、基底面bに対するエッジ面eの比率をラマン分光法の強度比（ I_0/I_1 ）で0.5以上とすることが困難となり所望の比表面積が得られない。また、上記賦活熱処理温度が1000℃を超えかまたは10時間より長いと、賦活が進行しすぎ、強度が低下する。

【0052】次に、上述したようにして作製した固形状

は、固体状活性炭11の外周表面に封止部材7を配置するとともにセパレータ3を介して分極性電極1を積層し、この分極性電極1に電解液10を含ませしめる。そして、この分極性電極1とセパレータ3により形成された積層体の上下面に集電体5を形成して電気二重層コンデンサを作製できる。

【0053】尚、この場合、集電体5の形成方法としては、集電体5と同じ成分を含むペーストを塗布して焼成する、板状の集電体5を貼り付ける、あるいは溶射等により形成することができる。

【0054】また、固体状活性炭11へのアルカリ賦活は、他の方法として、分極性電極1を作製するための炭化（焼成）処理した板状体とセパレータ3とを積層した後に行っても良いが、この場合、前記セパレータ3は、アルカリ賦活により変質しない耐熱性および耐アルカリ性を有することが望ましく、この方法を用いることにより製造時に活性炭構造体が破損する危険性が低くなる。

【0055】また、水蒸気賦活も同様に、分極性電極1を作製するための炭化（焼成）処理した板状体とセパレータ3とを積層した後に行っても良いが、この場合、前記セパレータ3は、水蒸気賦活により変質しない耐熱性および耐水性を有することが望ましく、この方法を用いることにより製造時に活性炭構造体が破損する危険性が低くなる。

【0056】ここで本発明の電気二重層に用いられる分極性電極1中に含まれる電解液10としては、硫酸や硝酸等の水溶液や、プロピレンカーボネート、アセチレンカーボネート、N、N-ジメチルホルムアミド、エチレンカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン等の有機溶媒と4級アンモニウム塩、4級スルホニウム塩、4級ホスホニウム塩等の電解質を組み合わせた有機溶液が使用可能である。また、上記の製法により作製した固体状活性炭11は以下の方法により分析評価される。まず、活性炭粒子9の比表面積は、 N_2 ガス吸着法により吸着ガスの体積を測定し、BETの式により求められる。

【0057】また、活性炭粒子9の細孔径分布は島津-マイクロメトリック製アサップ2010M型を用いたHK法によるアルゴン吸着等温線から細孔径分布を測定し、活性炭粒子9試料の質量から細孔径が1nm以下の細孔容積の割合を求めることができる。

【0058】さらに、活性炭粒子9に形成されるエッジ面e比率は日本分光製のラマン分光計を用い、波長514.5nmのアルゴンレーザー光にて固体状活性炭を測定し、ラマンスペクトルを得、1580 cm^{-1} 近傍のG-band (I_G) に対する1360 cm^{-1} 近傍のD-band (I_D) の面積比を求めることができる。

【0059】

【実施例】BET値が1500 m^2/g のヤシガラ活性炭粉末100質量部に対して、ポリビニルピチラール100質量部を添加して、高速攪拌機にて攪拌し、得られた粉体を40メッシュにてメッシュパスを行い成形用原料を得た。次に、得られた成形用原料を所定の条件でロール成形して平板状の成形体を得た後、鼓成成形体を大気中200℃の温度で48時間保持し、次いで、真空中、表1に示す条件で炭化処理を行った後、表1に示す5mol/Lの水酸化カリウム (KOH) 水溶液または5mol/Lの塩化亜鉛 ($ZnCl_2$) 水溶液中に1時間含浸した。

【0060】そして、50℃にて水分を乾燥させた後、表1に示す賦活処理条件で賦活処理を施して、縦70mm、横50mm、1mmの活性炭構造体を作製した。

【0061】かくして得られた固体状活性炭の比表面積 (BET値) を窒素吸着法によって測定した。

【0062】さらに、島津-マイクロメトリック製アサップ2010M型を用いたHK法によるアルゴン吸着等温線から細孔径分布を測定し、前記固体状活性炭試料の質量から細孔径が1nm以下の細孔容積の割合を求めた。

【0063】また日本分光製のラマン分光計を用い、波長514.5nmのアルゴンレーザー光にて固体状活性炭を測定し、ラマンスペクトルを得、1580 cm^{-1} 近傍のG-band (I_G) に対する1360 cm^{-1} 近傍のD-band (I_D) の面積比を求めた。得られた値をラマン強度比として表1に示した。

【0064】一方、固体状活性炭2枚に対し、炭酸プロピレン (PC) を溶媒としてテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (Et_4NBF_4) の1mol/L溶液を電解液として含浸させた後、93mm×63mm×0.3mmのガラス繊維不織布からなる多孔質セパレータを介して積層し、その上下面に93mm×63mm×0.5mmのアルミニウム製集電体を積層し、さらに、絶縁性のブチルゴム製封止部材でこの積層体を固定一体化して、図1の電気二重層コンデンサを作製した。

【0065】得られた電気二重層コンデンサについて、2.5Vの電圧で30分間充電した後、3mA/ cm^2 の定電流放電法にて電極単位質量当たりの静電容量 (F/cm^2) を求めた。また、2.5V-30分間充電-3mA/ cm^2 の定電流放電を100回繰り返した後の静電容量 (F/cm^2) およびその変化率を求め、結果を表1に示した。

【0066】

【表1】

試料 No.	炭化処理条件		1回目炭活処理条件				2回目炭活処理条件				ランダム強度 I_0/I_1 (a)	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (cc/g)	静電容量 (F/cc)		静電容量変化率 %
	温度 (°C)	時間 (hr)	炭活剤	雰囲気	温度 (°C)	時間 (hr)	炭活剤	雰囲気	温度 (°C)	時間 (hr)				1回目 (A)	100回目 (B)	
*1	800	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	800	3	0.35	2763	0.55	12.9	9.8	22.9	-23
*2	750	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	800	3	0.95	1950	0.55	18.8	17	17	-10
*3	800	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	800	3	0.8	2030	0.82	23.4	22.6	3	-3
*4	900	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	800	3	1	2000	0.58	24.6	23.4	5	-5
*5	1150	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	800	3	1	850	0.38	20.2	18.5	9	-9
*6	1200	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	800	3	1.3	392	0.28	12.8	10.1	20	-20
*7	800	3	KOH	真空	600	3	水蒸気	800	3	0.39	1134	0.57	12.7	10.3	19	-19
*8	800	3	KOH	真空	700	3	水蒸気	800	3	0.57	1756	0.58	21.9	19.7	10	-10
*9	800	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	800	3	0.78	1820	0.53	23.8	21.8	8	-8
*10	800	3	KOH	真空	1000	3	水蒸気	800	3	0.55	1450	0.41	18.7	18.7	11	-11
*11	800	3	KOH	真空	1100	3	水蒸気	800	3	0.21	1284	0.25	11.9	9.8	19	-19
*12	800	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	600	3	0.38	1682	0.48	12.7	9.8	23	-23
*13	800	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	700	3	0.66	2084	0.59	12.5	18.1	7	-7
*14	800	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	800	3	0.59	2010	0.55	24.4	22.5	8	-8
*15	800	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	1000	3	0.59	1925	0.48	20.7	19.2	7	-7
*16	800	3	KOH	真空	800	3	水蒸気	1100	3	0.39	2784	0.32	11.2	9.8	15	-15
*17	800	3	KOH	真空	800	5	水蒸気	800	3	0.55	2020	0.5	18.8	18.7	10	-10
*18	800	3	KOH	真空	800	1	水蒸気	800	5	1.1	1306	0.66	25.9	24.1	7	-7
*19	800	3	KOH	真空	800	3	CO ₂	800	3	0.75	1888	0.59	23.8	21.4	10	-10
*20	800	3	ZnO	真空	800	3	水蒸気	800	3	0.84	1886	0.39	20.4	18.3	11	-11
*21	800	3	KOH	N ₂	800	3	水蒸気	800	3	0.9	1785	0.53	21.6	19.3	11	-11
*22	800	3	KOH	N ₂	800	3	CO ₂	800	3	0.67	1810	0.47	20.8	19	9	-9
*23	800	3	KOH	N ₂	800	3	-	-	-	0.41	1438	0.38	19.4	14.2	27	-27

※付記した試験番号は本発明の請求範囲外のものである。

(a) 1000°C、1 時間、1600°C、1 時間に対する強度比

(b) アルゴン吸着等温線から得られる直径 1nm 以下の細孔の細孔容積

(c) 静電容量変化率 (%) = ((100 回目の静電容量) - (1 回目の静電容量)) / (1 回目の静電容量) × 100

【0067】表 1 より明かなように、炭化処理後、1 20
 回目にアルカリ炭活処理を行い、更に、2 回目に水蒸気
 炭活処理を行い、固形状活性炭の比表面積を 500 m^2
 $/\text{g}$ 以上 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、アルゴン吸着等温線か
 ら得られる直径 1 nm 以下の細孔の細孔容積を 0.35
 $\sim 0.70 \text{ cc/g}$ 、かつランダム分光法における 136
 0 cm^{-1} バンド (I_0) の 1580 cm^{-1} バンド (I_1)
 に対する強度比 (I_0/I_1) が 0.5 以上とした試料 N
 o. 2~5、8~10、13~15 および 17~22 で
 は、いずれも初期の静電容量 18.6 F/cc 以上でかつ
 100 回繰返し充放電した後の静電容量の劣化も 1 30
 $\%$ 以内と優れた特性を有するものであった。

【0068】特に、炭化処理条件を $800 \sim 900^\circ\text{C}$ で
 3 時間、1 回目のアルカリ炭活処理を KOH を用いて温
 度 800°C で 3 時間、2 回目の水蒸気炭活処理を 800°C で
 3 時間行った試料 N o. 3、4 では、比表面積が 200
 $0 \sim 2030 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径 1 nm 以下の占める割合
 として細孔容積が $0.58 \sim 0.62$ 、ランダム度が
 $0.8 \sim 1$ となり、静電容量の変化率が $-3 \sim -5\%$ と
 なりさらに向上した。

【0069】一方、炭化処理の温度を 600°C 、 120 40
 0°C とした試料 N o. 1、6、アルカリ炭活の温度を 600°C 、
 1100°C とした試料 N o. 7、11、および
 水蒸気炭活温度を 600°C 、 1100°C とした試料 N

o. 12、16、さらには、炭化処理後、1 回目のアル
 カリ処理を行った後、2 回目の水蒸気炭活をしなかった
 試料 N o. 23 では、活性炭の比表面積、細孔容積の割
 合およびランダム度のいずれかが適正な範囲から外れ、
 いずれも静電容量の変化率が 18% 以上と大きかった。

【0070】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の固形状活
 性炭及びそれをを用いた電気二重層コンデンサによれば、
 分極性電極を構成する活性炭の細孔径、細孔径分布、結
 晶構造におけるエッジ面の量を所定の範囲に制御すること
 により、大きな静電容量を有し充放電サイクル特性の
 優れた電気二重層コンデンサを製作することができる。

【0071】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の電気二重層コンデンサの概略断面図であ
 る。

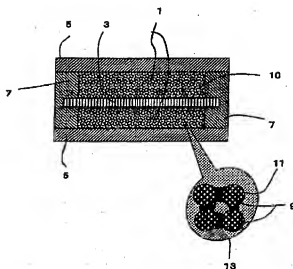
【図 2】黒鉛の結晶構造を示す模型図である。

【図 3】本発明の活性炭粒子を示す要部拡大模式図であ
 る。

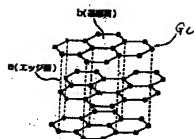
【符号の説明】

- 1 分極性電極
- 11 固形状活性炭
- 15 細孔

【図1】



【図2】



【図3】

